Über die Zusammensetzung der Stearinsäure.

Von **L. Pebal.**

Assistenten am chemischen Laboratorium des Joanneums in Gratz.

Der günstige Erfolg, welcher sich aus der von Heintz zur Trennung fetter Säuren angewandten Methode der partiellen Fällung ergeben hatte, bestimmte mich, die von Redtenbacher zu einer Zeit, wo die Methoden der Analyse minder ausgebildet waren, angegebene Zusammensetzung der Stearinsäure, mit Zuhülfenahme dieser verbesserten Methoden zu controliren. Inmitten meiner Versuche veröffentlichte Heintz seine Abhandlung über die Zusammensetzung des Hammeltalges, des Menschenfettes und des Wallrathes, worin für die Stearinsäure die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ aufgestellt ist. Ich würde nun meine Arbeit sogleich unterbrochen haben, wenn ich im Stande gewesen wäre, aus der erwähnten Abhandlung die volle Überzeugung zu schöpfen, dass die von Heintz für reine Stearinsäure erklärte Substanz kein Gemenge fetter Säuren gewesen sein konnte [1]).

Der Beweis für die Reinheit einer derartigen Säure ist nur dann hergestellt, wenn es erwiesen ist, dass sich dieselbe durch die geeigneten Scheidungsmittel in verschiedene Substanzen nicht zerlegen lässt.

Die Versuche von Heintz zielen nun allerdings darauf ab, diesen Beweis zu liefern, ich glaube aber im Nachstehenden genügende Gründe zu geben, welche zeigen, dass die erwähnten Versuche nicht geeignet sind, jeden Zweifel über die Individualität der Heintz'schen Stearinsäure auszuschliessen. Heintz hat die für reine Stearinsäure gehaltene Substanz einer Krystallisation aus so viel Weingeist unterworfen, dass sich beim Erkalten der Lösung nur eine geringe Menge abschied. Die Säure war dadurch in ihren beobachteten Eigenschaften nicht verändert. Die Wiederholung dieser Operation führte zu demselben Resultate. Weiters hat Heintz die

---

[1]) Jeder, der sich mit Untersuchung fetter Säuren beschäftiget hat, wird einsehen, wie leicht man sich in diesem Punkte täuschen kann. Als Beleg dafür erinnere ich nur an das Schicksal der von Heintz selbst längere Zeit für reine Substanzen gehaltenen Anthropinsäure und der Margarinsäure. Ich glaube daher nicht anmassend zu erscheinen, wenn ich es unternehme die nicht vollständig genügende Beweisführung von Heintz durch neue Versuche zu ergänzen.

Säure durch Fällung mit essigsaurer Baryt- oder Bittererde in mehrere Theile geschieden und gefunden, dass dieselben sowohl im Schmelzpunkte, als in den übrigen beobachteten Eigenschaften mit der zum Versuche verwendeten Säure übereinstimmten. — Wie wenig Schmelzpunkt und andere physikalische Eigenschaften als Kriterien der Identität fetter Säuren, jetzt, wo man weder die Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ vollständig, noch ein Gesetz der Schmelzpunkte von Gemengen derselben kennt, zu bedeuten haben, indem dieselben immerhin noch verschiedenartige Gemenge sein können, ist wohl begreiflich. Ich glaube auch in meinen Versuchen eine gute Stütze für die Ansicht zu finden, dass der Schmelzpunkt nur einen sehr unsicheren Schluss auf die Zusammensetzung der betreffenden Säure erlaubt, und dass die Elementaranalyse bis jetzt das einzige Mittel ist, wodurch man sich Gewissheit verschaffen kann. Gegen die Versuche von Heintz wäre nun gar nichts einzuwenden, wenn er durch die Elementaranalyse der vorhin erwähnten Säureportionen eine genügende Übereinstimmung der Zusammensetzung dieser Theile, sowohl unter sich, als mit der theoretischen Zusammensetzung, nachgewiesen hätte. Die Analysen von Heintz[1]) zeigen einen Abgang an Kohlenstoff von 0,2 bis zu 0,5 Procent, von denen 0,1 dem gewöhnlichen Fehler der Analyse zugeschrieben werden könnte. Ich glaube, dass in dem gegebenen Falle solche Analysen eine unsichere Grundlage zur Aufstellung einer Formel bilden, weil hier die möglicher Weise verunreinigenden Substanzen in ihrer Zusammensetzung der vorausgesetzten Substanz sehr nahe kommen, und weil weder eine bekannte Entstehungsweise, noch die Natur der Zersetzungsproducte, jenen Ersatz bietet, der in anderen Fällen noch viel weniger stimmende Analysen als vollkommen genügend erscheinen lässt.

Ist nun die Reinheit des Hydrates der Säure nicht vollständig dargethan, so hat die Analyse eines damit dargestellten Salzes selbst dann, wenn dieselbe, wie dieses bei den meisten von Heintz dargestellten Salzen der Fall ist, sehr gut mit der berechneten Zusammen-

---

[1])

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet.	
Kohlenstoff . . .	75·38	75·73	75·85	75·71	75·57	75·64	76·06	36*C*
Wasserstoff . . .	12·64	12·59	12·67	12·71	12·85	12·67	12·68	36*H*
Sauerstoff	11·78	11·68	11·48	11·58	11·58	11·69	11·26	4*O*
	100	100	100	100	100	100	100	

setzung übereinstimmt, nur einen zweifelhaften Werth, indem dasselbe immerhin ein Gemenge verschiedener Salze sein kann. Dieses Bedenken ist ganz vorzüglich bei den festen fetten Säuren begründet, deren Sättigungspunkt für Basen so wenig markirt ist. Dafür sprechen auch alle älteren Untersuchungen fetter Säuren. Jeder Chemiker, welcher sich damit beschäftiget hat, stellte Salze seiner für rein gehaltenen Säuren dar, und fand die Zusammensetzung wenigstens einiger derselben seiner Ansicht günstig.

Obschon ich zu wiederholten Malen mit Verseifung von Hammeltalg begonnen, und Säureportionen so wie Salze derselben erhalten hatte, deren Analysen sehr gut mit der Heintz'schen Formel in Übereinstimmung zu bringen waren, so konnte ich doch nie so viel davon darstellen, um mich durch weitere Versuche von ihrer Reinheit zu überzeugen. Diese zeitraubenden Versuche haben mich endlich auf den nachstehend beschriebenen Weg geleitet, wobei ich von der Benützung des Bleizuckers als Scheidungsmittel nicht abging, weil er leicht zu beschaffen ist, und wegen seiner grossen Löslichkeit in Weingeist einigen Vorzug vor anderen Salzen zu verdienen schien.

Etwas mehr als 3 Pfund, durch Erhitzen im Wasserbade und Abpressen von den Geweben befreiten Hammeltalges wurden mit Kalilauge vollständig verseift. Das durch Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gemenge von fetten Säuren (etwa 3 Pfund) wurde filtrirt und durch viermaliges Umkrystallisiren aus je 4 Mass 82%. Weingeist und jedesmaliges starkes Abpressen von den flüssigen und leichter schmelzbaren Säuren befreit. 25 Loth des Rückstandes wurden in 5 grosse Glaskolben gleich vertheilt, in je 5 Mass 83% Weingeist unter Erwärmen gelöst und kochend mit je 1 Loth in Weingeist gelösten Bleizuckers gefällt. Nach etwa 10 Minuten andauerndem Kochen wurden die Niederschläge in warm gehaltenen Trichtern filtrirt und nach dem Abpressen vereinigt [1]). Diese 5 vereinigten Niederschläge, so wie die daraus abgeschiedene Säureportion bezeichne ich mit I. Die Filtrate, wieder zum Kochen erhitzt,

[1]) Diese Methode wurde bei allen Fällungen befolgt. Die Bleizucker-Lösung wurde jedesmal unter Schwenken der zu fällenden Flüssigkeit sehr allmählich zugegossen. Ich bin bei früheren Versuchen nach der Heintz'schen Methode vorgegangen, wornach die Bildung eines Niederschlages in der heissen Lösung verhindert wird. Für meine Zwecke schien die erstere Methode vortheilhafter zu sein, da ich dadurch sogleich Säuren von hohem Schmelzpunkte erhielt.

mit derselben Menge Bleizuckers versetzt, und siedend filtrirt, gaben den Niederschlag II. Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisirte die Portion III heraus, welche mir aber bei einer folgenden Operation durch ein Versehen verloren ging. Mit IV sei der durch Zusatz eines Überschusses an Bleizucker in der vom Niederschlag III abfiltrirten kalten Flüssigkeit erzeugte Niederschlag bezeichnet. Diese Bleisalze so wie alle übrigen wurden unter Weingeist mit Salzsäure zerlegt, die gebildeten Äther vollständig verseift, und die Seifen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die zur Analyse zu verwendenden Theile wurden durch mehrmaliges Auskochen mit reinem Wasser und Trocknen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Schwefelsäure vollständig befreit, in wenig Weingeist gelöst, filtrirt, und der Krystallisation überlassen. Die Krystalle, zwischen Filtrirpapier durch Abpressen vom Weingeist befreit, wurden in einem Uhrglase geschmolzen, längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um jede Spur von Weingeist zu entfernen und sorgfältig auf einen Kaligehalt geprüft.

Die der partiellen Fällung unterworfene Substanz hatte den Schmelzpunkt 66°. Die Schmelzpunkte und Quantitäten der getrennten Portionen waren folgende:

I. (6¼ Loth) 67,9°.

II. (zwischen 5 und 6 Loth) 67,4°.

III. ging verloren.

IV. (5 Loth) 58,5°.

Von der Portion I. wurden 6 Loth in 6 Mass Weingeist gelöst, kochend mit einer weingeistigen Lösung von 2 Loth Bleizucker gefällt, und heiss filtrirt. Die von diesem Niederschlage (I. 1) abfiltrirte Flüssigkeit, kochend mit der Lösung von 2 Loth Bleizucker versetzt, gab sehr wenig Niederschlag. Ich liess daher das Ganze erkalten und erhielt so das Bleisalz I. 2. Quantitäten und Schmelzpunkte der daraus geschiedenen Säuren waren:

I. 1. (bei 2½ Loth) Schmelzpunkt?

I. 2. (2½ Loth) 66, 5°.

I. 0·3045 Grm. von I. 1 gaben im Sauerstoffstrome verbrannt [1]) 0·8456 Grm. Kohlensäure und 0·3463 Grm. Wasser.

---

[1]) Der Sauerstoff wurde aus einem Gasometer zugeleitet und nach vollendeter Verbrennung durch einen langsamen wenigstens ½ Stunde dauernden Strom von

II. 0·3018 Grm. derselben Substanz gaben 0·8394 Grm. Kohlensäure und 0·3455 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	75·73	75·85	75·79
Wasserstoff	12·61	12·72	—
Sauerstoff	11·66	11·43	—
	100·00	100·00	

Von dieser Substanz (I. 1) wurden 2¼ Loth in 5 Mass Weingeist gelöst, siedend mit der Lösung von 1 Loth Bleizucker gefällt und heiss filtrirt. Die von dem Niederschlage (I. 1 *a*) abfiltrirte Lösung setzte bei dem Erkalten das Bleisalz I. 1 *b* ab. Das Filtrat wieder heiss mit 1 Loth Bleizucker gefällt, gab den Niederschlag I. 1 *c*.

Diese Theile wogen:

I. 1 *a* (19·1 Grm.) Schmelzpunkt 69·1°
I. 1 *b* (2·7 Grm.) „ 69·0°
I. 1 *c* (11·0 Grm.) „ 68·9°

I. 0·3033 Grm. von I. 1 *a* gaben 0·8438 Grm. Kohlensäure und 0·3483 Grm. Wasser.

II. 0·3049 Grm. von I. 1 *b* gaben 0·8448 Grm. Kohlensäure und 0·3488 Grm. Wasser.

III. 0·3050 Grm. derselben Substanz gaben 0·8469 Grm. Kohlensäure und 0·3512 Grm. Wasser.

IV. 0·3068 Grm. von der Portion I. 1 *c* gaben 0·8499 Grm. Kohlensäure und 0·3505 Grm. Wasser.

V. 0·2998 Grm. von I. 1 *c* lieferten 0·8324 Grm. Kohlensäure und 0·3450 Grm. Wasser.

Diese Substanzen enthielten somit in 100 Theilen:

	I. 1, *a*	I. 1, *b*			I. 1, *c*		
	I.	II.	III.	Mittel	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	75·87	75·57	75·74	75·65	75·55	75·72	75·63
Wasserstoff	12·76	12·69	12·79	—	12·70	12·78	—
Sauerstoff	11·37	11·74	11·47	—	11·75	11·50	—
	100·00	100·00	100·00		100·00	100·00	

trockener und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft verdrängt. Vor dem Glasschiffchen mit der Substanz befand sich noch eine etwa 20 Zoll lange Schichte von Kupferoxyd.

Dies sind ungefähr dieselben Zahlen wie sie Heintz zur Begründung der Formel $C_{36}\ H_{36}\ O_4$ angibt. Diese verlangt in 100 Theilen:

	Äquiv.		
Kohlenstoff	36	216	76·05
Wasserstoff	36	36	12·68
Sauerstoff	4	32	11·27
		284	100·00

Es ist nun die Frage zu erörtern, ob diese Differenzen im Kohlenstoffgehalte auf Rechnung der Fehler der Analyse kommen, oder ob sie durch eine Verunreinigung bedingt seien; ferner ob die verunreinigende Substanz in grösserer Menge vorhanden sein könne?

Um über den ersten Punkt Aufschluss zu erlangen, fand ich für gut, den Grad der Genauigkeit meiner Analysen durch die Analyse von Zucker zu ermitteln.

I. 0·3075 Grm. bei 100° getrockneten, besten, vollkommen aschenfreien Rohrzuckers, gaben ganz unter denselben Verhältnissen verbrannt, wie sie bei den vorigen Analysen Statt hatten, 0·4748 Grm. Kohlensäure und 0·1828 Grm. Wasser.

II. 0·3048 Grm. gaben 0·4697 Grm. Kohlensäure und 0·1803 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.	
Äquiv.			I.	II.
C_{12}	72	42·10	42·11	42·03
H_{11}	11	6·43	6·60	6·56
O_{11}	88	51 47	51·29	51·41
	171	100·00	100·00	100·00

Man sieht, dass diese Methode der Verbrennung in Bezug auf den Kohlenstoff sehr genaue Resultate gibt. Verbrennt man etwas zu schnell, so kann übrigens 0·1% Kohlenstoff leicht verloren gehen.

Dass die obigen Differenzen weder in fehlerhaften Analysen, noch in einer Veränderung der Substanz durch die chemischen Agentien ihren Grund haben, geht aus der Berechnung der Kohlenstoffmenge des Gemisches der Portionen I. 1 *a*, I. 1 *b*, und I. 1 *c* hervor. Diese ergibt sich nach der Gleichung

$$\frac{p_1 q_1 + p_2 q_2 + p_3 q_3 + \cdots + p_n q_n}{q_1 + q_2 + q_3 + \cdots + q_n} = P$$

wenn man für p_1 p_2 p_3 die in Procenten ausgedrückten Kohlenstoffgehalte der Substanzen, und für q_1, q_2, q_3, deren Quantitäten setzt. Es ist dann $P = 75{\cdot}76$. Die Theile I. 1 *a*, I. 1 *b* und I. 1 *c* würden also gemischt dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie die Substanz I. 1, aus der sie durch Scheidung hervorgegangen sind. Der Abgang an Kohlenstoff kann somit nur durch die Annahme einer verunreinigenden Substanz erklärt werden. Da sich durch die Scheidung der Substanz I. 1 in 3 Portionen der Kohlenstoffgehalt der ersten derselben der Kohlenstoffmenge einer Säure $C_{36}\ H_{36}\ O_4$ nur etwas angenähert hat, ohne ihn zu erreichen, oder gar zu überschreiten, während der Gehalt an diesem Elemente in den folgenden Portionen gesunken ist, so kann man (dafür sprechen auch die folgenden Versuche) nicht annehmen, dass sich in dem Gemenge eine Säure mit mehr als 36 Äquivalenten Kohlenstoff befunden habe. Die Substanz I. 1 also, so wie die daraus geschiedenen Theile, waren Gemenge einer Säure $C_{36}\ H_{36}\ O_4$ und einer oder mehrerer von geringerem Kohlenstoffgehalte. Nimmt man nun an, die verunreinigende Substanz wäre eine Säure $C_{34}\ H_{34}\ O_4$ gewesen, so lässt sich ihre Menge in der Portion I. 1 durch folgende Gleichungen bestimmen:

$$x + y = 100$$
$$76{\cdot}05\ x + 75{\cdot}56\ y = 75{\cdot}79\ (x + y)$$

worin x Procente der Säure $C_{36}\ H_{36}\ O_4$, y solche der Säure $C_{34}\ H_{34}\ O_4$, 76·05 der Kohlenstoffgehalt in 100 Theilen der ersten, 75·56 dieser der zweiten sind. 75·79 ist das Mittel der gefundenen Kohlenstoffgehalte der Substanz I. 1. Daraus berechnet sich

$$y = 53.$$

Dieses Resultat scheint ganz unzuverlässig, weil der Werth von y, selbst bei geringen Differenzen der Analyse, bedeutend schwanken würde. Berechnet man aber den Gehalt an diesen Säuren in den Portionen I. 1 *a*, I. 1 *b*, und I, 1 *c* aus den Analysen derselben, und dann diesen Gehalt für das Gemenge der erwähnten Portionen, so ergibt sich nahezu dasselbe Resultat; denn es ist:

für I. 1 *a* . . . . $y = 36{\cdot}73$
„ I. 1 *b* . . . . $y = 81{\cdot}63$
„ I. 1 *c* . . . . $y = 85{\cdot}72$

und somit nach obenstehender Formel:

$$\frac{36{\cdot}73 \times 19{\cdot}1 + 81{\cdot}63 \times 2{\cdot}7 + 85{\cdot}72 \times 11{\cdot}0}{19{\cdot}1 + 2{\cdot}7 + 11{\cdot}0} = 56{\cdot}8\ \ldots$$

Gegen die Annahme einer solchen Verunreinigung kann man mit Grund die Schmelzpunkte geltend machen, welche sich sowohl bei den erwähnten Substanzen, als bei der von mir möglichst gereinigten Säure sehr wenig unterscheiden. Dagegen könnte man aber erwiedern, dass nach den Versuchen von Heintz, die Säure $C_{34}\ H_{34}\ O_4$ nicht bekannt ist. Da die Palmitinsäure schon einen Schmelzpunkt von 62° hat, so dürfte sich der Schmelzpunkt der obigen Säure, wenn sie wirklich existirt, dem der Stearinsäure bedeutend nähern. Die Ansicht von Heintz, dass in den Fetten blos Säuren von der allgemeinen Form $C_{4n}\ H_{4n}\ O_4$ vorkommen sollten, kann einer weiteren experimentellen Begründung wohl nicht entbehren. Wenn man auch gefunden hat, dass durch Vermischung der Palmitinsäure mit Stearinsäure der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt wird, so ist damit noch immer kein allgemeines Gesetz ermittelt. Ich muss übrigens gestehen, dass mir selbst die obige Annahme weniger wahrscheinlich ist. Um für die Thatsachen eine Erklärung zu finden, bliebe dann nichts übrig, als den Werth von y durch die Annahme einer Säure mit bedeutend geringerem Kohlenstoffgehalte zu vermindern. Diese Ansicht gewinnt einigen Halt, weil es sehr wahrscheinlich ist, dass sich bei der Abscheidung der Bleisalze einerseits die Schwerlöslichkeit der Salze von Säuren mit hohem, und anderseits die grössere Verwandtschaft der Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalte geltend macht. Ich hoffe durch die weitere Untersuchung der Portion I. 1 *c* über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten.

Um die Säure $C_{36}\ H_{36}\ O_4$ rein darzustellen, wurden ¾ Loth der Portion I. 1 *a* in 3 Mass Weingeist gelöst, und siedend mit der Lösung von ½ Loth Bleizucker versetzt. Erst nach einigem Kochen entstand der Niederschlag I. 1 $a\alpha$, welcher heiss filtrirt wurde. Nach dem Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte das Bleisalz I. 1 $\alpha\beta$. Weiterer Zusatz von Bleizucker brachte in der von letzterem Niederschlage abfiltrirten kalten Flüssigkeit keinen Niederschlag hervor. Nach Einengen der Flüssigkeit auf die Hälfte, kamen nur wenige Flocken von Bleisalz zum Vorschein. Die Analysen der abgeschiedenen Säuren führten zu folgenden Zahlen:

I. 0·3021 Grm. von I. 1 $a\alpha$ gaben 0·8402 Grm. Kohlensäure und 0·3490 Grm. Wasser.

II. 0·3033 Grm. derselben Substanz gaben 0·8439 Grm. Kohlensäure und 0·3491 Grm. Wasser.

III. 0·3036 Grm. von I. 1 *a* β gaben 0·8476 Grm. Kohlensäure und 0·3477 Grm. Wasser.

IV. 0·3030 Grm. der letzteren Substanz gaben 0·8443 Grm. Kohlensäure und 0·3485 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I. 1 a α.		I. 1 a β.			
	I.	II.	III.	IV.	berechnet	
Kohlenstoff	75·84	75·87	76·15	76·01	C_{36}	76·05
Wasserstoff	12·83	12·79	12·71	12·77	H_{36}	12·68
Sauerstoff	11·33	11·34	11·14	11·22	O_4	11·27
	100·00	100·00	100·00	100·00		100·00

Es wäre nun noch nöthig gewesen, einen Trennungsversuch mit der Portion I. 1 *a* β anzustellen, welche der Formel C_{36} H_{36} O_4 am besten entspricht; leider hatte ich den grössten Theil derselben schon zu anderen Versuchen benützt. Trotzdem glaube ich an der Richtigkeit der Heintz'schen Formel der Stearinsäure nicht länger zweifeln zu dürfen, da bei der letzten Scheidung offenbar eine Substanz von höherem Kohlenstoffgehalte hätte resultiren müssen, wenn eine Säure von mehr als 36 Äquivalenten Kohlenstoff vorhanden gewesen wäre.

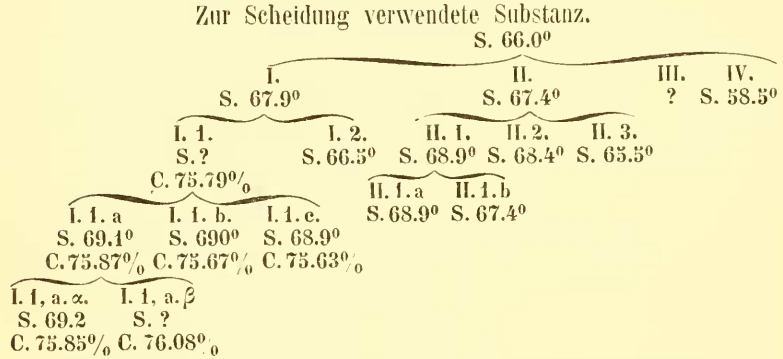
Zur Bestimmung der Schmelzpunkte konnte ich leider kein Thermometer nach meinem Wunsche benützen, da einer längst erfolgten Bestellung von Seite des Mechanikers noch immer nicht entsprochen wurde. Ich musste mich daher mit einem solchen begnügen, welches mir, seines kleinen cylindrischen Quecksilbergefässes wegen, noch am tauglichsten erschien. Dasselbe ist luftleer, und erlaubt sehr gut eine Abschätzung von 0·1° C. Die Gleichförmigkeit des Kalibers lässt Einiges zu wünschen übrig, daher die Angaben bis zu Einem Grade ungenau sein können. Ich habe Schmelz- und Siedepunkt controlirt und die Angaben für den Normalbarometerstand umgerechnet. Die Ungleichförmigkeit im Kaliber, welche in einer sehr allmählichen Erweiterung der Röhre nach oben besteht, beeinträchtiget jedoch die Verlässlichkeit relativer Angaben von sich nahe stehenden Temperaturen ungemein wenig.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden in möglichst dünnwandigen Glasröhrchen, von etwa ⅓ Millimeter Durchmesser im Lichten, aufgesaugt, und diese, an dem Quecksilbergefässe des Thermometers befestiget, in einer entsprechend grossen Wassermenge sehr allmählich erwärmt. Zur Controle wurden nach den einzelnen

Bestimmungen die Röhrchen paarweise am Thermometer befestigt, und die Schmelzpunkte neuerlich beobachtet. Es ist dies ein Verfahren, welches zur Ermittelung kleiner Differenzen sehr zu empfehlen ist.

Zur besseren Übersicht der gewonnenen Säureportionen habe ich in der folgenden Tabelle die Schmelzpunkte und Kohlenstoffgehalte derselben zusammengestellt.

Ich finde es unnöthig, die mit der Substanz II. gemachten Scheidungsversuche näher auseinander zu setzen, da sie ganz in der bereits angeführten Weise ausgeführt wurden.



Ein Blick auf die Zahlen zeigt, dass bei dieser Methode zur Trennung fetter Säuren vorzugsweise die Schwerlöslichkeit der Salze zur Geltung kommt; denn man kann nicht annehmen, dass mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes in der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ die Verwandtschaftskraft zunehme.

Zur Feststellung des Äquivalentes der Stearinsäure versuchte ich ebenfalls das Silbersalz derselben darzustellen, da Silberoxyd in der Regel selbst dann noch neutrale constant zusammengesetzte Verbindungen gibt, wenn andere Basen zu ungenügenden Resultaten führen. Zu dem Zwecke wurde möglichst gereinigte Stearinsäure in 98% Weingeist gelöst, in die siedende Lösung reines, schwach geglühtes kohlensaures Natron gebracht, und mit dem Sieden so lange fortgefahren, bis sich eine schwache alkalische Reaction zeigte. Die Lösung wurde nun in einem warm gehaltenen Trichter vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Natron abfiltrirt, und das Filtrat, mit etwas Wasser verdünnt, heiss mit einem Überschusse einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der Niederschlag wurde dann mit

heissem Wasser gewaschen, und nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier, über Schwefelsäure und endlich bei 100° getrocknet.

I. Das Silbersalz einer Portion Säure aus einer früheren hier nicht angeführten Versuchsreihe, deren Analyse 75·95% C. und 12·92% H ergeben hatte, enthielt nach zwei Bestimmungen etwa 27·1% Silber. Da das Salz offenbar freie Säure enthielt, kochte ich dasselbe mit Weingeist aus. 0·4078 Grm. desselben gaben 0·1123 Grm. Silber.

II. 0·4131 Grm. aus der Portion I. 1 $\alpha\,\beta$ bereitet, gaben 0·1187 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Äquiv.	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
Kohlenstoff	36	216	55·23	—	—
Wasserstoff	35	35	8·95	—	—
Sauerstoff	4	32	8·18	—	—
Silber	1	108·1	27·64	27·54	28·73
		391·1	100·00		

Das letztere Resultat lässt mich an der Zuverlässigkeit meiner Bereitungsweise zweifeln, und ich gebe zu, dass die Methode von Heintz sicherer zum Ziele führen mag. Die Schwierigkeit der Bereitung vollkommen constant zusammengesetzter Salze führte mich aber auf eine Verbindung, welche sich durch ihre leichte und sichere Darstellungsweise zur Feststellung des Atomgewichtes der Säure vor den Salzen empfiehlt, und ich zweifle nicht, dass dieses auch für andere feste fette Säuren gilt, immer natürlich vorausgesetzt, dass man sich durch vorläufige Scheidungsversuche von ihrer Reinheit überzeugt hat. Diese Verbindung ist das Anilid der Stearinsäure.

Versetzt man eine warme Lösung von Stearinsäure in Weingeist mit einem Überschusse von Anilin, so krystallisirt beim Erkalten reine Stearinsäure aus der Lösung. Auch wenn man die mit Anilin versetzte Lösung mit Wasser fällt, bekommt man blos die Säure im Niederschlage. Destillirt man über Stearinsäure einen Überschuss von Anilin bei einer Temperatur des Ölbades von ungefähr 230° ab, so bildet sich aus aller vorhandenen Stearinsäure unter Abgabe von Wasser das Anilid derselben. Mehrere Male aus Weingeist umkrystallisirt, erscheint dasselbe in weissen, ungemein feinen glänzenden Nadeln. Geschmolzen, erstarrt es beim Erkalten zu einer festen,

strahlig-krystallinischen Masse. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93·6°. Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber zur Auflösung des Anilides in Weingeist gebracht, bringt keinen silberhältigen Niederschlag hervor.

I. 0·3105 Grm. bei 100° getrocknet, aus derselben Säure dargestellt, wovon ein Theil zur Bereitung des vorhin unter I. angeführten Silbersalzes diente, gaben verbrannt 0·9121 Grm. Kohlensäure und 0·3268 Grm. Wasser.

II. 0·3098 Grm. gaben 0·9089 Grm. Kohlensäure und 0·3220 Grm. Wasser.

III. 0·3028 Grm. aus der Säure I. 1 *a a* bereitet, gaben 0·8874 Grm. Kohlensäure und 0·3149 Grm. Wasser.

IV. 0·3026 Grm. derselben Substanz gaben 0·8872 Grm. Kohlensäure und 0·3142 Grm. Wasser.

Daraus ergibt sich die Formel $C_{48}\ H_{41}\ NO_2$. Diese verlangt in 100 Theilen der Substanz

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
48 Äq.	Kohlenstoff . .	288	80·22	80·10	80·02	79·92	79·97
41 „	Wasserstoff .	41	11·42	11·69	11·51	11·56	11·53
1 „	Stickstoff . .	14	3·90	—	—	—	—
2 „	Sauerstoff . .	16	4·46	—	—	—	—
		359	100·00	—	—	—	—

Diese Verbindung entsteht somit aus je Einem Äquivalent Anilin und Stearinsäure unter Abgabe von 2 Äquivalenten Wasser:

$$C_{12}H_7N\ .\ C_{36}H_{36}O_4\ —\ 2HO = C_{48}H_{41}NO_2.$$

Aus den Analysen III. und IV. ersieht man, wie selbst eine, vielleicht minder bedeutende Verunreinigung der zur Darstellung der Substanz verwendeten Säure in der Verbindung sich bemerklich macht.

In dem Umstande, dass neben dem Anilide kein Anil entstanden ist, glaube ich einen Grund mehr sehen zu dürfen, dass die Stearinsäure nicht zweibasisch ist; denn in der Mehrzahl der Fälle macht sich bei der Darstellung von Aniliden zweibasischer Säuren ein solcher Körper bemerklich.

Da die von Gerhardt entdeckte Bildungsweise der wasserfreien einbasischen Säuren und der Chloride ihrer sauerstoffhältigen Radicale noch bei keiner der festen fetten Säuren studirt worden ist, so schien es mir interessant, die Einwirkung des Phosphoroxy-

chlorides auf neutrales stearinsaures Kali zu untersuchen. Vollständig getrocknetes, neutrales stearinsaues Kali in einer Glasröhre mit einem Überschusse von Phosphoroxychlorid zusammengebracht, erwärmte sich nicht sehr bedeutend. Ich hielt desshalb die Reaction nicht für vollständig beendet, und setzte daher die zugeschmolzene Röhre einer Temperatur von etwa 150° aus. Die Masse quoll dabei zu einer Gallerte auf, und färbte sich endlich etwas dunkler. Bei dem Öffnen der erkalteten Röhre entwich nur etwas Dampf von Phosphoroxychlorid, welches letztere von den neu entstandenen Körpern abdestillirt wurde. Da diese Substanzen schwer flüchtig schienen, so fürchtete ich durch Destillation derselben die ohnedies geringe Menge derselben ganz zu verlieren. Ich behandelte daher die vom Phosphoroxychlorid möglichst befreite Substanz mit Äther, den ich für frei von Weingeist hielt. Die von den Salzen abfiltrirte Lösung eingedampft, hinterliess eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten sehr langsam krystallinisch erstarrte. Da ich bemerkte, dass sich die aus Äther umkrystallisirte Substanz durch Behandlung mit Weingeist nicht veränderte, so wiederholte ich die Krystallisation aus Weingeist so lange, bis die Krystalle vollständig farblos wurden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 32·9°.

0·3231 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·9097 Grm. Kohlensäure und 0·3752 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Äthers der Stearinsäure:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{40}	240	76·92	76·79
H_{40}	40	12·82	12·91
O_4	32	10·26	10·30
	312	100·00	100·00

Wasserfreie Stearinsäure würde 78·55% Kohlenstoff verlangen.

Die Bildung des Äthers der Stearinsäure lässt voraussetzen, dass der oben zur Lösung angewendete Äther Alkohol enthalten hatte. Seine Entstehung lässt sich in folgender Weise erklären:

$$\underset{\text{Stearinsaures Kali}}{3C_{36}H_{35}KO_4} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{PO_2Cl_3} = \underset{\text{Phosphors. Kali}}{PO_8K_3} + \underset{\text{Stearylchlorid}}{3C_{36}H_{35}O_2Cl.}$$

und

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_4\ H_5\\ H\end{matrix}\right\}}\ O_2 + C_{36}\ H_{35}\ O_2Cl = \underset{\text{Äther der Stearinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_4\ H_5\\ C_{36}\ H_{35}\ O_2\end{matrix}\right\}}\ O_2 + HCl.$$

Da es sich also zeigte, dass der Äther als Lösungsmittel zur Scheidung des Stearylchlorides vom phosphorsauren Natron nicht brauchbar war, so versuchte ich bei einer neu bereiteten Substanz Schwefelkohlenstoff anzuwenden. Nach dem Verdampfen der damit angefertigten Lösung blieb eine Substanz zurück, welche beim Erkalten erstarrte und einen viel tiefer liegenden Schmelzpunkt hatte, als die Stearinsäure. Bei Behandlung mit Kalilauge schien sich ein Theil leichter verseifen zu lassen, als ein anderer. Natrium wirkte selbst in höherer Temperatur ungemein träge ein. — Ich bin leider durch den herannahenden Sommer an der weitern Untersuchung gehindert worden, da das immer unangenehme Arbeiten mit Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur völlig unerträglich wird.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet zu erwähnen, dass ich sowohl Aufnahme, als Durchführung dieser Arbeit der Anregung und Aufmunterung des Herrn Prof. Gottlieb verdanke.

Analyse des Hildegarde-Brunnens zu Ofen.

Von **Moriz Say.**

Das Wasser des Hildegarde-Brunnens ist klar, geruchlos, von bitterlich salzigem Geschmack.

Die Temperatur der Quelle ist 9° Cels.

Eine genaue qualitative Analyse des Wassers wies folgende Basen und Säuren nach; von den Basen: Kalk, Bittererde und Natron in bedeutender Menge, Kali und Thonerde wenig, von Eisenoxyd nur Spuren; von den Säuren: Schwefelsäure viel, Chlor weniger, Kohlensäure und Kieselsäure noch weniger, endlich kleine Spuren von Phosphorsäure.

Das Verfahren bei der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile war folgendes:

Um die Gesammtmenge der fixen Bestandtheile zu finden, wurde eine gewogene Menge des Wassers vorsichtig eingedampft, der erhaltene Rückstand aber bis zur Erreichung eines constanten Gewichtes abwechselnd schwach geglüht und gewogen.

Die so erhaltenen fixen Bestandtheile wurden durch Aufkochen mit destillirtem Wasser, Filtriren und vollkommenes Aussüssen des